# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-268259

(43)Date of publication of application: 22.09.1994

(51)Int.CI.

HD1L 33/00 H01S 3/18

(21)Application number: 05-079046

/<del>7</del>4\4 11

(22)Date of filing:

12.03.1993

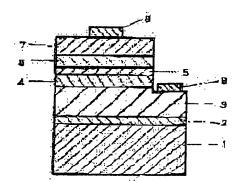
(71)Applicant : NICHA CHEM IND LTD

(72)Inventor: NAKAMURA SHUJI

# (54) GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT (57) Abstract:

PURPOSE: To enable a gallium nitride compound semiconductor light emitting element to be lessened in forward potential and improved in emission efficiency by a method wherein a P-type GaN contact layer is formed on a specific Mg- doped clad layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is grown on a sapphire substrate 1, and then an Si-doped N-type GaN layer 3 is made to grow thereon. Thereafter, an Si-doped Ga0.86Al0.14N layer is grown as an N-type clad layer 4, and furthermore an Si-doped In0.01Ga0.99N layer is grown as an N-type active layer 5. Then, an Mg-doped P-type GaN layer is grown as a P-type contact layer 6. Thereafter, the substrate 1 is taken out of a reaction oven and annealed to lessen a P-type GaAl layer 6 and a P-type GaN contact layer 7 in resistance. The wafer obtained as above is etched to make the N-type GaN layer 3 exposed, an Au electrode 8 is provided to the P-type GaN contact layer 7, an Al electrode 9 is provided onto the N-type GaN layer 3, and then the wafer is annealed again and then cut into chips.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2778405

[Date of registration]

08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection?]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-268259

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

C 7376-4M

技術表示箇所

H01L 33/00

H01S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-79046

(71)出願人 000226057

FΙ

日亜化学工業株式会社

(22)出願日

平成5年(1993)3月12日

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

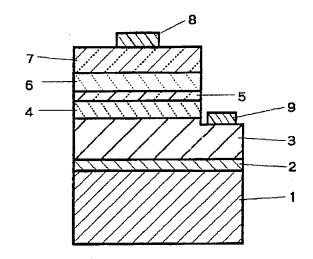
学工業株式会社内

#### (54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

#### (57)【要約】

【目的】 p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガ リウム系化合物半導体の構造を提供することによりVf を低下させ、発光効率を向上させるとともに、新規なダ プルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することによ り、発光素子の発光出力を向上させる。

【構成】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化 ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドー プされたp型Ga1-1Al1N(但し、Xは0 < X < 0. 5) クラッド層の上に、電極が形成されるべき層とし て、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具備 する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-n接合を有するダブルへテロ構造の 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgが ドープされたp型Ga1-xA1xN(但し、Xは0<X< 0.5)クラッド層の上に、電極が形成されるべき層と して、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具 備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発 光素子。

【請求項2】 前記p型Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>1</sub>Nクラッド層の膜 厚は10オングストローム以上、0.2 μm以下である ことを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合 物半導体発光素子。

【請求項3】 前記 p型G a Nコンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、0.5 μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 n型室化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型 $Ga_{1-1}Al_{1}$ Nクラッド層(但し、Yは0 < Y < 1)と、n型 $In_{1}Ga_{1-2}$ N活性層(但し、Zは0 < Z < 1)とが順に積層されており、そのn型 $In_{1}Ga_{1-2}$ N活性層の上に、前記p型 $Ga_{1-2}Al_{1}$ Nクラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の室化ガリウム系化合物半導体発光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半 導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧(Vf) が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半 導体発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】GaN、GaAIN、InGaN、In AlGaN等の空化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV~6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型空化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーバントをドープした高抵抗なI型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子は、一般に発光出力 40 が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を400℃以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した

【0004】p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体 50 型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型Gai-v

を利用した発光素子として、例えば特開平4-2429 85号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザー素子が提案されており、また特開平4-209577号公報ではInGaAlNを発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】p-n接合の半導体発 光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光 出力が大きく、またレーザー素子は少なくともヘテロ構 造でなければ実現できないことは知られている。しかし ながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導 体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系 化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリ ウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので 発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光 を示さない素子ができてしまうのが現実である。 しか も、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリ ウム系化合物半導体のp型結晶と、そのp型結晶に形成 する電極とがオーミック接触していないため、定められ た順方向電流に対し、順方向電圧(Vf)が高くなり、 発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造 の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザー素子 に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】従って、本発明の第1の目的は、p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりVfを低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテの発光出力を向上させることにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】我々は、特定のp型窒化 ガリウム系化合物半導体の上に積層したp型室化ガリウ ムに電極を形成することにより、電極とp型窒化ガリウ ム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上する ことを新たに見いだした。さらにそのp型窒化ガリウム 系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテ 口構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム 系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶 性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子 が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即 ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系 化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp 型Ga1-xAlxN(但し、Xは0<X<0.5)クラッド 層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドー プされたp型GaNコンタクト層を具備することを特徴 とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、n

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、GaN、GaAlN、InGaN、InAlGaN等、ノンドープ(無添加)の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した層を用いることができる。

型特性を示すように成長した Int Gai-t 層が使用できる。また、発光中心としてMg、Zn、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した Int Gai-t N層を使用することもできる。さらにn型ドーパント、およびp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した Int Gai-t 層も使用できる。これらのドーパントをドープしてn型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上

させることができる。 【0012】次に、Mgドープp型Gai-xAlxNクラ ッド層6は、n型Gai-yAlyNクラッド層4と同じ く、その組成を I n を含まない三元混晶の窒化ガリウム アルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したよ うにインジウムを含有させることにより、p型クラッド 層6の結晶性が悪くなり、p型特性を示しにくくなるか らである。また、p型Ga1-1Al1Nクラッド層6のX 値は0<X<0.5の範囲にする必要がある。0より大 きくすることにより、p型クラッド層として作用し好ま しいダブルヘテロ構造とすることができ、0.5より小 さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよいp型 クラッド層6が得られる。逆に0.5以上であると、p 型クラッド層6の上に積層するp型GaNコンタクト層 7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオ ーミック接触が得られないため、0.5未満を限定値と した。またさらに、このMgドープp型Gai-rAlrN クラッド層6の膜厚は、10オングストローム以上、 0. 2 μ m以下の範囲にすることが好ましい。10オン グストロームより薄いと、その下に積層するn型 Inz Ga1-1N活性層5と電気的に短絡しやすくなり、クラ ッド層として作用しにくい。逆に0.2μmよりも厚い と結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾 向にある。さらに、このp型Gai-rAlrNクラッド層 において、重要なことはp型ドーパントをMgとして、 このMgによりp型特性を得ていることである。このM gのかわりに他のp型ドーパント、例えばZn、Cd、 Be、Ca等のp型ドーパントをドープするとp型特性 が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。 【0013】次に、Mgドープp型GaNコンタクト層 7は、その組成をIn、Alを含まない二元混晶の窒化 ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、ア

7は、その組成をIn、A1を含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーミック接触が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、そのp型GaN3ンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.5\mu$ m以下に調整することが好ましい。10オングストロームよりも薄いと、p型GaA1Nクラッド層6と電気的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶の<math>GaN3ンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を $0.5\mu$ mよりも厚くすると、結晶間のミスフィットに

よる格子欠陥がGaNコンタクト層7中に発生しやす く、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層 7の膜厚は薄いほどVfを低下させ発光効率を向上させ ることができる。また、このp型GaNコンタクト層7 のp型ドーパントはMgである必要がある。Mgのかわ りに他のp型ドーパントをドープするとp型特性が得ら れにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られ にくい傾向にある。

【0014】また、p型Ga1-xAlxNクラッド層6、 p型GaN層をさらに低抵抗化する手段として、上記し た特願平3-357046号に開示する400℃以上の アニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行う とp型クラッド層、およびp型コンタクト層、両方が抵 抗化し、発光出力をより向上させることができる。

#### [0015]

【作用】p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガ リウム系化合物半導体発光素子において、Mgドープp 型Gai-xAlxNクラッド層6の上に、Mgドープp型 GaNコンタクト層7を形成し、そのGaNコンタクト 層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が 20 得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明である が、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した 結果、p型Gai-rAlrN層はおよそ1016/cm3であ り、p型GaN層はおよそ10<sup>17</sup>/cm³と一桁高かっ た。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極 を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではな いかと推察する。また、p型GaA1Nクラッド層6の 上に組成の異なるp型GaNコンタクト層7を形成する ことにより、p型GaN層にミスフィットによる格子欠 陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィット 30 を少なくするには、p型GaAINクラッド層6のA1 混晶比は少ない方がよい。従って、p型GaNコンタク ト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクト が得られる限界値、即ち、X値 0. 5未満を限定値とし た。

#### [0016]

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒 化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述

【0017】[実施例1]サファイア基板1を反応容器 内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った 後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとし て水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチ ルガリウム)とを用い、サファイア基板上にGaNパッ ファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させ

【0018】パッファ層2成長後、TMGのみ止めて、 温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になった ら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパ ントガスにシランガスを用い、Siをドープしたn型G 50 流量を多くして、p型クラッド層6のA1混晶比をGa

aN層3を4μm成長させる。

【0019】n型GaN層3成長後、原料ガス、ドーパ ントガスを止め、温度を800℃にして、原料ガスとし てTMGとTMA (トリメチルアルミニウム) とアンモ ニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型ク ラッド層4としてSiドープGa0.86A10.14N層を 0. 15 μ m成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、 温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替 え、原料ガスとしてTMGとTMI(トリメチルインジ ウム) とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガス を用い、n型活性層5としてSiドープIn0.01Ga0. 99N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、 再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてT MGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとして Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)とを 用い、p型クラッド層6として、Mgをドープしたp型 Ca0.86A 10.14N層を0. 15 μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト 層7として、Mgドープp型GaN層を0.4μm成長 させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、ア ニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間 アニーリングを行い、p型Ga0.86A10.14N層、p型 GaNコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウエハーを図1 に示すようにエッチングして、n型GaN層3を露出さ せ、p型GaNコンタクト層7にはAuよりなる電極 8、n型GaN層3にはAlよりなる電極9を設け、5 00℃で再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系 化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500 μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとした ところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは5V、発 光波長370 nmで発光出力は700μW、発光効率 0. 7%と優れた特性を示した。

【0025】 [実施例2] 実施例1において、Mgドー プp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他 は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、 順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同 一であったが、Vfが4Vにまで下がり、発光効率が 0.88%と向上した。

【0026】 [実施例2] 実施例1において、p型Mg ドープp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにす る他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たとこ ろ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力 は同一であったが、Vfが4Vにまで下がり、発光効率 が0.88%と向上した。

【0027】 [実施例3] 実施例1において、TMAの

0.55A 10.45Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400  $\mu$ W、発光効率0.2%であった。

【0028】 [実施例4] 実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは5Vであったが、発光出力は $200\mu W$ 、発光効率0.2%であった。

【0029】 [比較例1] 実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のA1混晶比をGa0.5A10.5Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇しオーミック接触は得られていないことが確認された。なお、この素子はVfが大きいため、すぐに発光しなくなった。

【0030】 [比較例2] 実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

[0031] [比較例3] 実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800℃にしてMgドープp型In0.01AI0.14Ga0.85Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなった。

[0032]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型GaAlNクラッド層の上に、コンタクト層としてp型GaN層を具備しているため、Vfが低く発光効率に優れた素子とすることができる。しかもp型GaAlN層のAl混晶比を限定することにより結晶性に優れた前記p型クラッド層、前記p型コンタクト層を得ることができ、Vf低下に大きく寄与している。

0 【0033】さらに、n型室化ガリウム系化合物半導体層、n型GaAlNクラッド層、n型InGaN層を積層し、前記p型GaAlNクラッド層、前記p型GaNコンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、るため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上の利用価値は大きい。

[0034]

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示 20 す模式断面図。

#### 【符号の説明】

- 1 ・・・・・サファイア基板
- 2 ·····GaNパッファ層
- 3 ・・・・n型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 ・・・・・n型G a<sub>1-Y</sub> A l<sub>Y</sub> Nクラッド層
- 5 ・・・・・n型 I nz G a1-z N活性層
- 6 ・・・・・p型Ga1-xAlxNクラッド層
- 7 ・・・・・p型GaNコンタクト層
- 8、9 ・・・電極

30

【図1】

